第29卷 第3期
2015 年 3 月

材料研究学报
CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH

Vol. 29 No. 3
March 2015

18Cr9Ni3CuNbN奥氏体耐热钢中富Cu相的早期析出行为*

于鸿垚[1] 迟成宇[2]

1. 钢铁研究总院高温材料研究所 北京 100081
2. 中国电力投资集团公司 中电投核电技术中心(北京)有限公司 北京 100044

摘 要 应用三维原子探针技术研究了600℃超超临界电站锅炉过热器/再热器用18Cr9Ni3CuNbN奥氏体耐热钢中强化相富Cu相的早期析出行为, 并绘制出富Cu相在18Cr-9Ni型奥氏体耐热钢中的C曲线。结果表明: 在高温时效过程中富Cu相无论在650℃还是在700℃均能较快地析出, 其形成过程都是在短时间内先形成富Cu偏聚区, 随着时效时间的延长Cu原子继续扩散到富Cu偏聚区, 其它原子如Fe, Cr, Ni等则被排出富Cu偏聚区而扩散到奥氏体基体中, 最终形成富Cu相。

关键词 金属材料, 奥氏体耐热钢, 18Cr9Ni3CuNbN, 三维原子探针技术, 富Cu相, C曲线

分类号 TG142 文章编号 1005-3093(2015)03-0195-06

Precipitation Behavior of Cu-rich Phase in 18Cr9Ni3CuNbN Austenitic Heat-Resistant Steel at Early Aging Stage

YU Hongyao[1**] CHI Chengyu[2]

1. High Temperature Materials Research Institute, Central Iron & Steel Research Institute, Beijing 100081, China

2. CPI Nuclear Power Institute, China Power Investment Corporation, Beijing 100044, China

*Supported by National Natural Science Foundation of China No. 50931003.

Manuscript received October 21, 2014; in revised form November 17, 2014.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: 13810275456, E-mail: hongyao21@163.com

ABSTRACT The precipitation behavior of the strengthening precipitate Cu-rich phase at the early aging stage in 18Cr9Ni3CuNbN austenitic heat-resistant steel, which is commonly used as tubes for superheater and /or reheater at 600℃ of USC power plants, has been investigated by three dimensional atom probe (3DAP), and C curve of Cu-rich phase in 18Cr-9Ni type steel has been given. Experimental results show that the Cu-rich phase precipitates quickly at the early stage of long-term aging treatment at both 650℃ and 700℃. The Cu-rich segregation clusters quickly form and then the Cu atoms diffuse from the γ-matrix into the Cu-rich segregation clusters. The atoms of Fe, Cr and Ni from Cu-rich clusters defuse outwards to the γ-matrix simultaneously, finally the Cu-rich phase forms.

KEY WORDS metallic materials, austenitic heat-resistant steel, 18Cr9Ni3CuNbN, 3DAP, Cu-rich phase, C curve

随着经济的高速发展, 对电力的需求不断增加。同时, 随着人们环境保护意识的增强要求燃煤电厂进一步提高热效率, 降低排放, 大力发展超超临界电站是当前行之有效的重要措施之一[1-3]。为了适应超超临界电站锅炉用材的需求, 各种改良的铁素体型和新型奥氏体耐热钢陆续开发出来[4-6]。目前Super304H(18Cr9Ni3CuNbN)已广泛用于600℃超超临界电站锅炉中的过热器/再热气管道等高温高压部件[7, 8]。18Cr9Ni3CuNbN钢是一种典型的18Cr-9Ni型奥氏体耐热钢[9]。它是在ASME SA-213 TP304H的基础上降低Mn含量上限, 加入约3%(质量分数)的Cu[10], 在长期服役过程中逐渐析出纳米尺寸的富Cu相[11]; 同时添加了0.45%(质量分数)的Nb和一定量的N元素, 在服役过程中还逐渐析出复杂的碳氮化物, 并与晶界析出的$M_{23}C_6$碳化物等第二相颗粒一起产生极佳的强化作用[12]。在650℃、10^5 h条件下18Cr9Ni3CuNbN耐热钢的高温蠕变断裂强度明显高于100 MPa[13], 使其广泛应用于过热器/再热器等部件。

* 国家自然科学基金资助项目50931003。
2014年10月21日收到初稿; 2014年11月17日收到修改稿。
本文联系人: 于鸿垚

现阶段对18Cr9Ni3CuNbN耐热钢的热加工工艺[14]以及在高温长期时效过程中显微组织的演变[12, 13, 15-18]都有一些报道, 认为在长期时效过程中富Cu相、MX相、$M_{23}C_6$相等有良好的强化效果, 但是关于强化相富Cu相的早期析出行为并没有深入的报道。日本住友公司公布了18Cr9Ni3CuNbN耐热钢中析出相的温度-时间曲线, 认为在高温长期时效过程中18Cr9Ni3CuNbN耐热钢中会依次析出富Cu相, $M_{23}C_6$碳化物和MX相, 并认为在更长时间时效过程中MX相会转变为NbCrN相。但是富Cu相的析出曲线仍为虚线, 对富Cu相的早期析出行为并没有明确报道。而析出相的早期析出行为影响其后期的析出、长大及粗化等行为, 因此有必要对富Cu相的早期析出行为进行深入研究。本文用三维原子层析技术(3DAP)的微观分析方法, 研究18Cr9Ni3CuNbN耐热钢在高温时效过程中强化相富Cu相的早期析出行为。

1 实验方法

实验用材料是18Cr9Ni3CuNbN奥氏体耐热钢, 其成分列于表1。为了单独研究富Cu相在18Cr-9Ni型奥氏体耐热钢中的析出行为, 设计了仅添加Cu元素的18Cr-9Ni奥氏体耐热钢(S), 即在18Cr9Ni3CuNbN耐热钢的基础上不加Nb及N元素, 仅加入3%Cu元素, 其成分也列于表1。于是, 在高温短时时效过程中只有富Cu相在晶内析出, 有利于研究富Cu相的早期析出特征。

考虑到18Cr9Ni3CuNbN奥氏体耐热钢是用于600℃超超临界电站锅炉过热器/再热器部件, 其金属材料的服役温度在650℃左右, 因此设计C曲线的测定温度为550℃至700℃, 时间间隔为50℃, 而时效时间为0.5 h至5 h。由于在早期析出阶段富Cu相的尺寸为纳米级, 采用其他技术手段较难捕获富Cu相的颗粒, 同时为了获得其化学成分的变化本文采用三维原子探针技术来观察细小的富Cu相颗粒。根据三维原子探针的结果绘制出纳米强化相富Cu相的C曲线, 并分析此奥氏体耐热中富Cu相早期析出行为的规律。

2 结果和讨论

2.1 富Cu相的C曲线

图1给出了纳米析出相富Cu相在S实验钢中的C曲线, 其中黑色实心方块代表在相应温度和时间下富Cu相析出, 而白色方块代表在相应温度和时间下富Cu相没有析出。从图1可见, S实验钢在700℃时效0.5 h时即有富Cu相的析出; 而在650℃时效0.5 h并没有富Cu相的析出, 时效至1 h时富Cu相析出。在较低温度600℃时效0.5 h和1 h都没有富Cu相的析出, 直到3 h才观察到富Cu相的析出; 在更低温度550℃时效3 h仍未观察到富Cu相的析出。这表明, 在高温700℃富Cu相能较快地析出; 在低温短时时效过程中并没有富Cu相析出, 但在低温较长时间仍可能析出富Cu相。其原因是, 在热力学平衡相图中在600℃以下仍存在富Cu相[19]。考虑到18Cr9Ni3CuNbN奥氏体耐热钢的实际服役温度在650℃左右, 本文重点比较分析在650℃和700℃富Cu相早期析出行为的特征。

2.2 650℃时效富Cu相的早期析出行为

图2给出了S实验钢时效后富Cu相的3DAP结果, 其中a)和b)分别是650℃时效1 h和5 h后富Cu相的3DAP结果。图2中一个点表示一个Cu原子, 其中的界面表示边界浓度为8%时的富Cu颗粒边界。从图2a可以看出, 在650℃时效仅仅1 h就有富

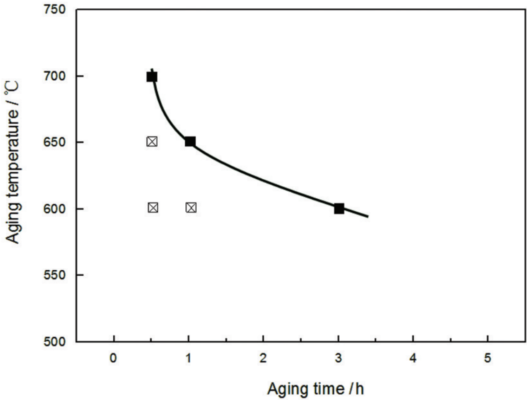


图1 富Cu相在S实验钢中的C曲线

Fig.1 C curve of Cu-rich phase in experimental steel S (Black ones: Cu-rich phase precipitated, White ones: no Cu-rich phase precipitated)

表1 18Cr9Ni3CuNbN耐热钢及S实验钢的化学成分(质量分数, %)

Table 1 Chemical compositions of 18Cr9Ni3CuNbN heat resistant steel and S steel (mass fraction, %)

Steel grade	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Nb	N	Fe
ASME	0.07-0.13	≤0.30	≤1.00	≤0.040	≤0.010	7.50-10.50	17.00-19.00	2.50-3.50	0.30-0.60	0.05-0.12	Bal.
18Cr9Ni3CuNbN	0.08	0.23	0.80	0.027	0.001	9.5	18.51	2.81	0.51	0.11	Bal.
S steel	0.07	0.07	<0.05	<0.03	0.0031	9.37	18.02	3.05	<0.1	0.020	Bal.

Cu颗粒形成, 其尺寸极其细小。从图2b可以看出, 当时效时间延长至5 h富Cu颗粒有所长大, 颗粒密度明显增加。

图3a和b分别给出了S实验钢在650℃时效1 h和5 h后一个富Cu颗粒的3DAP结果。从图3a可见, 在子发生偏聚, 但是富Cu颗粒中的Cu原子个数较少, 仅形成了富Cu偏聚区。与图3a对比, 图3b中650℃时效5 h后的富Cu颗粒, 含有较多的Cu原子, 尺寸明显长大, 约为5 nm。

图4a和b分别给出了S实验钢650℃时效1 h和

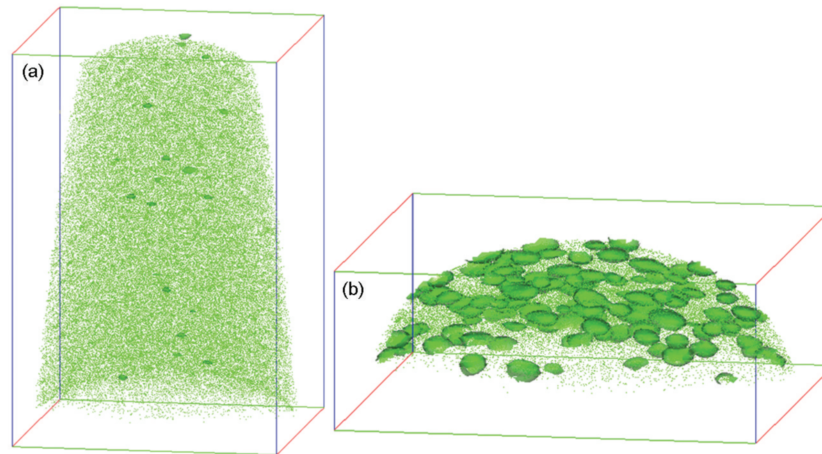


图2 S实验钢在650℃时效不同时间后富Cu颗粒3DAP结果

Fig.2 3DAP results of Cu-rich phase in experimental steel S after short-time aging (a) 650℃/1 h and (b) 650℃/5 h (selected box: (a) 65×65×100 nm^3, (b) 30×90×95 nm^3)

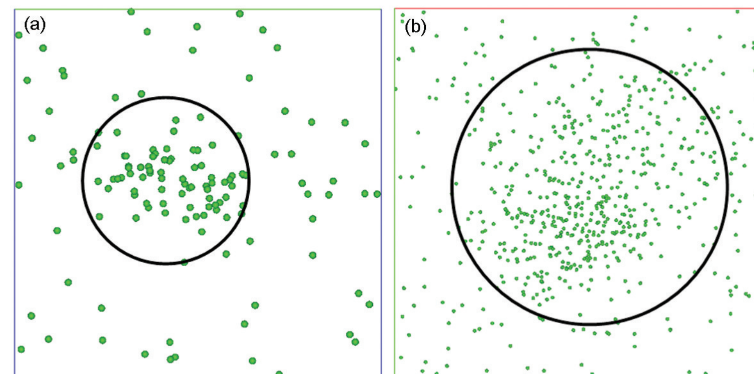


图3 S实验钢在650℃时效不同时间后富Cu颗粒3DAP结果

Fig.3 3DAP results of Cu-rich phase in experimental steel S after short-time aging (a) 650℃/1 h and (b) 650℃/5 h (selected box: (a) 5×5×5 nm^3, (b) 10×10×5 nm^3)

650℃时效仅1 h时Cu原

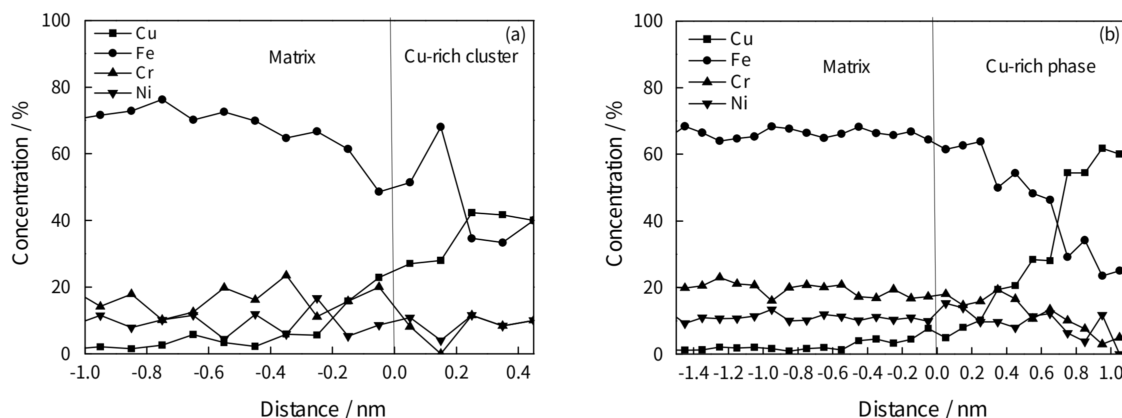


图4 S实验钢在650℃时效不同时间后基体和富Cu颗粒中Cu, Fe, Cr和Ni元素浓度分布

Fig.4 Distribution of Cu, Fe, Cr and Ni elements in γ-matrix and a Cu-rich segregation area of experimental steel S (a) 650℃/1 h and (b) 650℃/5 h

5 h后富Cu颗粒浓度分布图。时效1 h后富Cu颗粒中Cu原子的浓度在40%左右, 此时的富Cu颗粒仅效1 h富Cu相的平均半径约为3 nm, 时效至5 h其平均半径有所增长。

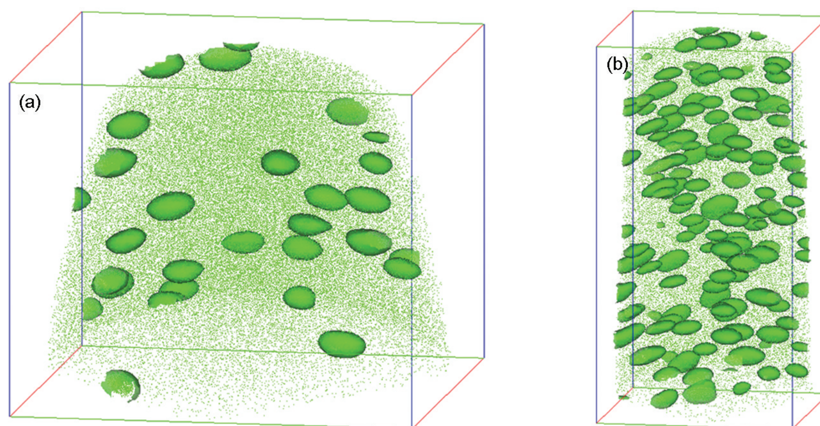


图5 S实验钢时效后富Cu颗粒3DAP结果

Fig.5 3DAP results of Cu-rich phase in experimental steel S after short-time aging (a) 650℃/1 h and (b) 650℃/5 h (selected box: (a) 65×80×80 nm^3, (b) 130×65×70 nm^3)

仅是富Cu偏聚区。而时效至5 h时富Cu颗粒中Cu原子浓度达到了60%以上, 同时可知, 富Cu颗粒中Fe原子的浓度明显低于基体中Fe原子的浓度, 此时已经形成了富Cu相。

2.3 700℃时效富Cu相的早期析出行为

图5a和b分别给出了S实验钢700℃时效1 h和5 h后富Cu相的3DAP结果。同样, 一个点表示一个Cu原子, 其中的界面表示边界浓度为8%时的富Cu颗粒边界。从图5a可以看出, 时效仅1 h时就已经有富Cu颗粒形成。当时效时间延长至5 h时, 富Cu颗粒长大, 密度明显增高。

图6给出了S实验钢在700℃时效1 h后富Cu颗粒的3DAP结果。在700℃时效仅1 h时Cu原子明显偏聚, 已经明显形成富Cu相, 尺寸约为5-6 nm。与图3对比, 同样时效1 h, 在700℃时效后富Cu颗粒含有较多的Cu原子, 已经形成了明显的富Cu相, 而在650℃时效仅仅是Cu原子的偏聚, 形成的是富Cu原子偏聚区。

图7给出了S实验钢700℃时效1 h后富Cu颗粒浓度分布图。在700℃时效仅仅1 h富Cu颗粒中Cu原子的浓度就已经达到90%以上, Fe原子的浓度降低至10%以下, 远远低于Fe在基体中的浓度。此时富Cu颗粒中Cu原子的浓度远远高于650℃时效1 h时富Cu颗粒中Cu原子的浓度, 形成了富Cu相。

图8给出了富Cu颗粒在18Cr-9Ni型奥氏体耐热钢中高温短时时效过程中平均半径的变化。富Cu颗粒在650℃时效1 h其平均半径约为1 nm, 时效至5 h其平均半径增长到2 nm左右。而在700℃时

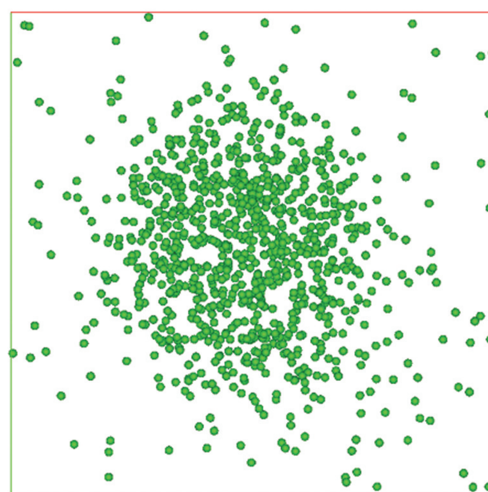


图6 S实验钢在700℃时效1 h后富Cu颗粒3DAP结果

Fig.6 3DAP result of Cu-rich phase in experimental steel S after 700℃/1 h aging (selected box: 8×8×10 nm^3)

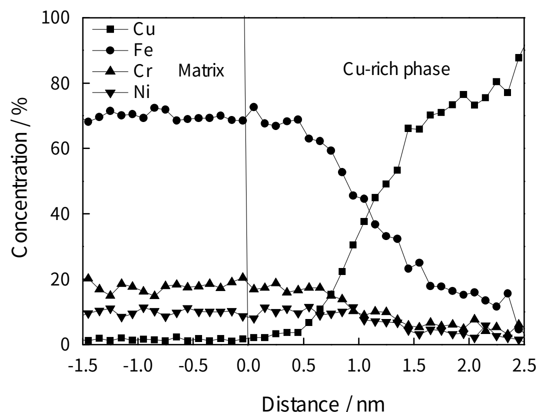


图7 S实验钢700℃时效1 h后基体和富Cu颗粒中Cu, Fe, Cr和Ni元素浓度分布

Fig.7 Distribution of Cu, Fe, Cr and Ni elements in γ-matrix and a Cu-rich segregation area of experimental steel S after 700℃/1 h aging

无论是在650℃还是在700℃析出富Cu相, 其形成过程主要包括晶体结构和化学成分两个方面的变化。对于18Cr9Ni3CuNbN耐热钢[19], 其基体为面心立方结构FCC)的奥氏体, 晶格常数为0.35698 nm; 而对于纯铜, 也为FCC晶体结构, 其晶格常数为0.36153 nm; 并且已经证实, 析出的富Cu相含有大量的Cu原子, 并与奥氏体基体共格[19], 因此在其形成过程中并没有观察到晶体结构的转变。在析出的早期形成的是富Cu团簇偏聚区, 形成富Cu相后则一直保持着面心立方结构, 没有发生晶体结构的转变。但是在奥氏体耐热钢中富Cu相的形成过程中,

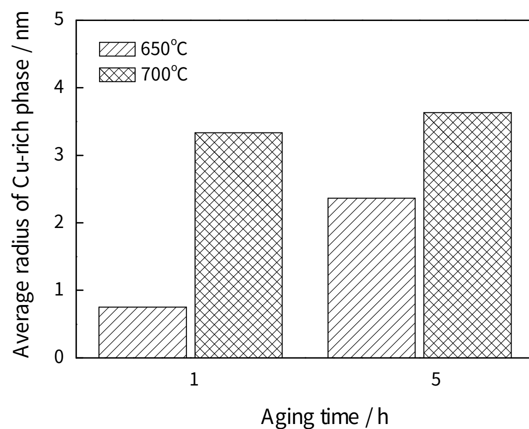


图8　在18Cr-9Ni型奥氏体耐热钢S短时时效过程中富Cu相平均半径的变化

Fig.8 Changes of average radius of Cu-rich phase in 18Cr-9Ni type steel S during short-time aging

其化学成分发生了较大改变。三维原子探针测试结果表明: 在初期Cu原子富集, 形成含有一定量Cu原子的富Cu偏聚区; 随后Fe, Ni, Cr原子逐渐被排出富Cu偏聚区, Cu原子则不断到富Cu偏聚区, 最终形成含有大量Cu原子的富Cu相。由于富Cu相在形成过程中其成分有较大变化, 本文根据成分的起伏来判断富Cu相的形成, 定义当Cu原子浓度超过50%时形成富Cu相; 而Cu原子浓度低于50%则形成的是富Cu偏聚区。在650℃时效1 h仅形成富Cu偏聚区, 时效5 h后形成了富Cu相; 而在700℃只时效1 h即形成了富Cu相。

综上所述, 在18Cr-9Ni型奥氏体耐热钢中, 无论在650℃亦或是700℃时效富Cu相都较快析出并且长大缓慢, 在650℃长期时效至10, 000 h其尺寸仍为几十纳米[17], 并与基体保持共格[19], 具有良好的热稳定性, 有优良的强化效果。因此, 可以尝试将其应用到其它耐热钢中以提高材料的高温强度。

3 结　论

1. 无论在650℃还是700℃时效, 18Cr-9Ni型奥氏体耐热钢中的强化相富Cu相都能在极短的时效时间内较快析出。

2. 在高温时效过程中富Cu相的形成过程: 先是Cu原子富集形成富Cu偏聚区, 随着时效时间的延长Cu原子扩散到富Cu偏聚区, Fe, Cr, Ni等原子则被排除富Cu偏聚区而扩散到奥氏体基体, 最终形成富Cu相。

3. 在650℃和700℃短时时效过程中析出的富Cu相非常细小, 其尺寸仅为几个纳米。在700℃短时时效后富Cu相的尺寸略大于在650℃短时时效后富Cu相的尺寸。

致谢: 本文作者感谢北京科技大学材料科学与工程学院董建新教授、谢锡善教授以及巴西矿冶公司Mariana Perez博士的指导和帮助, 同时感谢巴西矿冶公司(CBMM)和中信金属有限公司(CITIC)的资助。

参 考 文 献

1　LIN Fusheng, WANG Zhizheng, WANG Baozhong, CHENG Shichang, XIE Xishan, Research, application and development of domestic heat-resistant steels and alloys for power plants, Journal of Chinese Society of Power Engineering, **30**(4), 235(2010)
(林富生, 王治政, 王宝忠, 程世长, 谢锡善, 中国电站用耐热钢及合金的研制、应用与发展, 动力工程学报, **30**(4), 235(2010))

2　YANG Huachun, TU Yong, Boiler steel for ultra supercritical sets and feasibility of localized production, Power Equipment, **19**(1), 37 (2005)
(杨华春, 屠　勇, 超(超临界)机组锅炉钢管选材与国产化可行性, 发电设备, **19**(1), 37(2005))

3　R. Viswanathan, J. Sarver, J. M. Tanzosh, Boiler materials for ultra-supercritical coal power plants—steamside oxidation, Journal of Materials Engineering and Performance, **15**(3), 255(2006)

4　YANG Fu, LI Weimin, REN Yongning, Alloy steel used for super-critical and ultra supercritical pressure boiler, Electrical Equipment, **5**(10), 41(2004)
(杨　富, 李为民, 任永宁, 超临界、超超临界锅炉用钢, 电力设备, **5**(10), 41(2004))

5　ZHAO Chengzhi, WEI Shuangxiong, GAO Yalong, WANG Yan-hua, Progress of heat-resistant steel for supercritical and ultra-super-critical steam turbine, Journal of Iron and Steel Research, **19**(9), 1 (2007)
(赵成指, 魏双雄, 高亚龙, 王艳华, 超临界与超超临界汽轮机耐热钢的研究进展, 钢铁研究学报, **19**(9), 1(2007))

6　R. Viswanathan, W. Bakker, Materials for ultra-supercritical coal power plants—boiler materials: Part 1, Journal of Materials Engi-neering and Performance, **10**(1), 81(2001)

7　K. Takao, S. Yoshiatsu, Y. Yoshimi, H. Okada, Properties and expe-riences of a new austenitic stainless steel Super304H (0.1C-18Cr-9Ni-3Cu-Nb-N) tubes for boiler tube application, Materials for Ad-vanced Power Engineering, **4**, 441(1998)

8　Y. Sawaragi, K. Ogawa, S. Kato, S. Hirano, Development of the

economical 18-8 stainless steel (Super304H) having high elevated temperature strength for fossil fired boilers, Sumitomo Search, **48**, 50(1992)

9 Y. Sawaragi, S. Hirano, The Development of a new 18-8 austenitic steel (0.1C-18Cr-9Ni-3Cu-Nb, N) with high elevated temperatures strength for fossil power boilers, Proceedings of the International Conference on Mechanical Behaviour of Materials, Japan, **4**, 589 (1992)

10 Chengyu Chi, Jianxin Dong, Wenqing Liu, Xishan Xie, An investigation on precipitation behavior of Cu-rich phases in Super304H heat resistant steel by three dimension atom probe, Materials Science Forum, **654**, 110(2010)

11 Sun Yezhu, Properties of material Super304H used for USC boilers, Electric Power Construction, **24**(9), 11(2003)
(孙叶柱, 用于超超临界锅炉的Super304H材料的性能, 电力建设, 24(9), 11(2003))

12 M. Igarashi, H. Okada, H. Semba. Development of 18-8 steel (Super304H) having high elevated temperature strength for fossil fired boilers, CAMP-ISI, **17**, 336(2004)

13 Hongyao Yu, Jianxin Dong, Xishan Xie, 650℃ long-term structure stability study on 18Cr-9Ni-3CuNbN heat-resistant steel, Materials Science Forum, **654**, 118(2010)

14 PENG Fangfang, ZHU Guoliang, SONG Jianxin, Analysis of key manufacturing process in domestic producing for Super304H steel tube applied in ultra-super critical unit, Journal of Power Engineering, **28**(5), 803(2008)
(彭芳芳, 朱国良, 宋建新, 超超临界机组用Super304H管国产化关键制造工艺分析, 动力工程, **28**(5), 803(2008))

15 YANG Yan, CHENG Shichang, YANG Gang, Effect of Cu addition on the creep rupture properties of Super304H steel, Materials for Mechanical Engineering, **26**(10), 23(2002)
(杨 岩, 程世长, 杨 钢, Cu含量对Super304H钢持久性能的影响, 机械工程材料, **26**(10), 23(2002))

16 CHI Chengyu, DONG Jianxin, LIU Wenqing, XIE Xishan. 3DAP investigation of precipitation behavior of Cu-rich phase in Super304H heat resistant steel, Acta Metallurgica Sinica, **46**(9), 1141 (2010)
(迟成宇, 董建新, 刘文庆, 谢锡善, 3DAP研究Super304H耐热不锈钢中富Cu相的析出行为, 金属学报, **46**(9), 1141(2010))

17 YU Hongyao, CHI Chengyu, DONG Jianxin, CUI Zhengqiang, CHEN Xiaofang. Microstructure evolution of heat-resistant steel Super304H during 650℃ long-term aging, Journal of University of Science and Technology Beijing, **32**(7), 877(2010)
(于鸿垚, 迟成宇, 董建新, 谢锡善, 崔正强, 陈孝方, 650℃长期时效过程中Super304H耐热不锈钢组织的演变, 北京科技大学学报, **32**(7), 877(2010))

18 A. Iseda, H. Okada, H. Semba, M. Igarashi, Long term creep properties and microstructure of SUPER304H, TP347HFG and HR3C for A-USC boilers, Energy Materials, **2**(4), 199(2007)

19 CHI Chengyu, YU Hongyao, DONG Jianxin, LIU Wenqing, CHENG Shichang, LIU Zhengdong, XIE Xishan, The precipitation strengthening behavior of Cu-rich phase in Nb-contained advanced Fe-Cr-Ni type austenitic heat resistant steel for USC power plant application, Progress in Natural Science: Materials International, **22**(6), 175 (2012)